

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.
007603775

WPI Acc No: 1988-237707/198834

XRAM Acc No: C88-106345

Plasma film coating appts. - includes vacuum chamber, microwave generator, magnets, and substrate holder positioned at peak of microwave field intensity

Patent Assignee: SEMICONDUCTOR ENERGY LAB (SEME)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 63169387	A	19880713	JP 87299	A	19870105	198834 B

Priority Applications (No Type Date): JP 87299 A 19870105

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 63169387	A	6		

Abstract (Basic): JP 63169387 A

The appts. includes a vacuum chamber, a microwave generator connected to the chamber to generate plasma, magnets positioned around the plasma generating part of the chamber, and a substrate holder located in a particular region of the plasma zone where the field intensity of the microwave energy reaches a peak.

ADVANTAGE - High density plasmal is generated.

0/3

Title Terms: PLASMA; FILM; COATING; APPARATUS; VACUUM; CHAMBER; MICROWAVE; GENERATOR; MAGNET; SUBSTRATE; HOLD; POSITION; PEAK; MICROWAVE; FIELD; INTENSITY

Derwent Class: G08; M13

International Patent Class (Additional): C23C-016/50

File Segment: CPI

DIALOG(R)File 347:JAPIO
(c) 2001 JPO & JAPIO. All rts. reserv.
02552487 **Image available**
FORMATION OF THIN FILM
PUB. NO.: 63-169387 [JP 63169387 A]
PUBLISHED: July 13, 1988 (19880713)
INVENTOR(s): INUSHIMA TAKASHI
 YAMAZAKI SHUNPEI
 HIRAKI AKIO
APPLICANT(s): SEMICONDUCTOR ENERGY LAB CO LTD [470730] (A Japanese
Company or Corporation), JP (Japan)
APPL. NO.: 62-000299 [JP 87299]
FILED: January 05, 1987 (19870105)
INTL CLASS: [4] C23C-016/50; C23C-016/26; C23C-016/30; C23C-016/32;
 C23C-016/34; C23C-016/40; C23C-016/42
JAPIO CLASS: 12.6 (METALS -- Surface Treatment)
JAPIO KEYWORD: R004 (PLASMA)
JOURNAL: Section: C, Section No. 546, Vol. 12, No. 446, Pg. 11,
 November 24, 1988 (19881124)

ABSTRACT

PURPOSE: To form a uniform thin film on the surface of a large-area body to be coated by arranging the body to be coated film with the use of a holder in a hybrid resonance space wherein the electric field strength of a microwave is maximized and having the interaction of an electric field and a magnetic field.

CONSTITUTION: The body 10 to be coated with a thin film is set on a substrate holder 10' and arranged in a plasma producing space 1, and the space 1 is evacuated to \leq about 1×10^{-6} Torr. Ar, etc., are then introduced into the space 1 to control the pressure to about 1×10^{-1} Torr, a microwave is supplied from a microwave oscillator 4, and magnetic fields are impressed by magnets 5 and 5' to produce high-density plasma in the space 1. The surface of the body 10 on the holder 10' is thus cleaned. $C^{(2)}$ and $H^{(2)}$, etc., are then introduced while introducing Ar, the pressure in the space 1 is increased to about 0.1×10^{-1} to 3×10^{-2} Torr while keeping the produced plasma state. By this method, the carbon atom excited by high energy is formed, carbon is deposited on the body 10 on the holder 10', and a diamond film is formed.

⑪ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)7月13日

C 23 C 16/50
16/26
16/30
16/32
16/34
16/40
16/42

6554-4K
6554-4K
6554-4K
6554-4K
6554-4K
6554-4K
6554-4K

審査請求 有 発明の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 薄膜形成方法

⑮ 特 願 昭62-299

⑯ 出 願 昭62(1987)1月5日

⑰ 発 明 者 犬 島 喬 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半導体エネルギー研究所内
⑰ 発 明 者 山 崎 舜 平 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半導体エネルギー研究所内
⑰ 発 明 者 平 木 昭 夫 兵庫県宝塚市山本南3-1-1-901
⑰ 出 願 人 株式会社 半導体エネ ルギー研究所 神奈川県厚木市長谷398番地

明 細 書

1. 発明の名称

薄膜形成方法

2. 特許請求の範囲

1. 磁場および電場の相互作用を利用して薄膜を形成する装置を用いた薄膜形成方法であって、減圧状態に保持されたプラズマ発生室、該発生室を囲んで設けられた磁場発生手段、前記プラズマ発生室にマイクロ波を供給する手段および前記マイクロ波の電界強度が最大となりかつ電場・磁場相互作用を有する混成共鳴を生ぜしめ、かかる混成共鳴空間またはここより離間した反応性気体の活性状態を保持している空間に被形成面を有する被膜形成用物体を配設せしめ、薄膜形成を行うことを特徴とする薄膜形成方法。
2. 減圧状態に保持されたプラズマ発生室、該発生室を囲んで設けられた磁場発生手段、前記プラズマ発生室にマイクロ波電力を供給する手段とを有する薄膜形成装置を用いた薄膜形

成方法において、前記マイクロ波電界が最大となり、かつ電場・磁場相互作用を有する空間またはここより離間した反応性気体の活性状態を保持している空間に被形成面を有する被膜形成用物体を配設せしめる工程と、前記プラズマ発生室を電子サイクロトロン共鳴が生ずる圧力にせしめるとともに、前記磁場およびマイクロ波を供給してプラズマを発生する工程と、該プラズマを持続させつつ気体の導入により混成共鳴条件を用いてプラズマを生ぜしめる工程とを有せしめることにより、前記混成共鳴プラズマ雰囲気中に生成物気体を導入し分解または反応せしめることにより形成される反応生成物を前記被形成面上に形成せしめることを特徴とする薄膜形成方法。

3. 特許請求の範囲第1項において、薄膜が結晶を少なくとも一部に有することを特徴とする薄膜形成方法。
4. 特許請求の範囲第1項において、混成共鳴が生じ得るための圧力は0.1 ~ 300 torr である

ことを特徴とする薄膜形成方法。

5. 特許請求の範囲第2項において、混成共鳴が生じ得るための圧力は0.1～300torrであることを特徴とする薄膜形成方法。

3. 発明の詳細な説明

(発明の利用分野)

本発明はマイクロ波電界を加えるとともに、外部磁場を加え、それらの相互作用を用い、かつその電界の最も大きい空間またはその近傍に反応性気体を導入せしめ、混成共鳴により活性化、分解または反応せしめ、薄膜形成用物体の全表面に被膜を形成せしめる薄膜形成方法に関する。

(従来の技術)

従来、薄膜の形成手段としてECR(電子サイクロトロン共鳴)条件即ち $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2}$ torrの条件下で、少なくとも電子が1周するに十分な低い圧力で活性種を作り、その発散磁場を利用してこの共鳴空間より「離れた位置」に基板を配設して、そこで被膜特にアモルファス構造を有する被膜を形成する電子サイクロトロン共鳴(ECRともい

う)を用いる方法が知られている。

このECR CVD法は活性種を磁場によりピンチングし高エネルギー化することにより、電子エネルギーを大きくし、効率よく気体をプラズマ化させている。そのため、高エネルギー条件下でのプラズマをイオンシャワー化(一方向のみガス流を有する)した反応性気体を到達させることにより被膜形成または異方性エッチングを行っていた。

(従来の問題点)

しかしかかるシャワー化した反応性気体を用いた被膜形成方法では、凹凸表面を有する凹部または凸部の側面への被膜形成はまったく不可能であった。また、大面積でマイクロに凹凸を有する集積回路用基板等の被膜形成用物体の影の部分に被膜形成を行うこともまったく不可能であった。

また、これまではかかるECRの存在領域でないいわゆる0.1～300torr特に3torr以上の高い圧力での被膜形成をさせんとしても、プラズマが発生せず、高密度プラズマを利用することは不可能とされていた。特にかかる高い圧力で結晶性を有

する被膜を形成することはこれまで不可能と考えられていた。しかし本発明人は0.1～300torr好ましくは3～30torrの高い圧力でも高密度プラズマを作り得ること、そしてかかるプラズマはECRではなく「混成共鳴」という新しいモードであることを見出した。また、かかる混成共鳴領域では被膜形成用物体の凹凸部の側面にも被膜形成を行い得ることをも合わせて発見した。

(問題を解決すべき手段)

本発明は、0.1～300torr好ましくは3～30torrの高い圧力で「混成共鳴」を用いた高密度プラズマを利用して被膜形成を行うものである。

この被膜化を大面積の基板の全表面に均一な厚さでコーティングせんとするものである。

これらの被膜形成用物体を混成共鳴空間またはそれより離れた活性状態を保持した空間内に配設し、反応生成物を物体の表面にコーティングさせる。この目的のため、マイクロ波電力の電界強度が最も大きくなる領域またはその近傍に被形成面を有する物体を配設する。また、高密度プラズマ

を0.1～300torrの高い圧力で発生、持続させるため、カラムを有する空間にまず $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2}$ torrの低真空中でECR(電子サイクロトロン共鳴)を生ぜしめる。気体を導入し、 $1 \times 10^{-1} \sim 3 \times 10^{-1}$ torr好ましくは3～30torrと高い空間圧力にプラズマ状態を持続しつつ変化せしめ、この空間の生成物気体の単位空間あたりの濃度をこれまでのECR CVD法に比べて $10^2 \sim 10^3$ 倍程度の高濃度にする。するとかかる高い圧力においてのみ初めて分解または反応をさせることができる材料の被膜形成が可能となる。例えば、ダイヤモンド、i-カーボン(ダイヤモンドまたは微結晶粒を有する炭素被膜)、高融点の金属または絶縁性セラミック被膜である。また、圧力が高いため、反応性気体の平均自由行程が短くなり、反応性気体が四方八方に発散しやすくなり、凹凸表面を有する物体の側部に対しても被膜形成が可能となる。

このダイヤモンドを含む炭素膜の成膜機構は、被膜形成過程において、形成されつつある被膜の密の部分の構成物(例えば結晶部分)を残し、粗

の部分の構成(例えばアモルファス部分)を除去して、即ちエッチングをさせつつ行わんとするものである。そして形成された被膜の少なくとも一部に結晶性を有する被膜を形成せんとするものである。

すなわち本発明は従来より知られたマイクロ波を用いたプラズマCVD法に磁場の力を加え、マイクロ波の電場と磁場との相互作用を用いている。しかし、 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-5}$ torrで有効なECR(エレクトロンサイクロトロン共鳴)条件を用いていない。本発明はかかるECR条件を利用してプラズマを発生せしめ、このプラズマ状態を $0.1 \sim 300$ torrの高い圧力の「混成共鳴」の発生する領域に移し、この混成共鳴の起きる $1 \times 10^{-1} \sim 3 \times 10^2$ torrの高い圧力で高密度高エネルギーのプラズマを利用した被膜形成を行わしめたものである。その混成共鳴空間での高エネルギー状態を利用して、例えば活性炭素を多量に発生させ、再現性に優れ、均一な膜厚、均質な特性の被膜、例えばダイヤモンド、i-カーボン膜等の被膜の形成を可能とし

たものである。また加える磁場の強さを任意に変更可能な為、電子のみではなく特定のイオンの共鳴条件を設定することができる特徴がある。

また本発明の構成に付加して、マイクロ波と磁場との相互作用により高密度プラズマを発生させた後、物体面上まで至るまでの間でも高エネルギー状態をより保持するため、光(例えば紫外光)を同時に照射し、活性種にエネルギーを与えつづけると、マイクロ波電界の最大となる領域即ち高密度プラズマ発生領域より $10 \sim 50$ cmも離れた位置(反応性気体の活性状態を保持できる位置)においても高エネルギー状態に励起された炭素原子が存在して、より大きな空間でダイヤモンド、i-カーボン膜を形成することが可能である。本発明はかかる空間に筒状のカラムを配設し、このカラム内に被膜形成用物体を配設し、その表面に被膜形成を行った。

以下に実施例を示し、さらに本発明を説明する。
(実施例)

第1図に本発明にて用いた磁場印加可能なマイ

クロ波プラズマCVD装置を示す。

同図において、この装置は減圧状態に保持可能なプラズマ発生空間(1)、補助空間(2)、磁場を発生する電磁石(5)、(5')およびその電源(25)、マイクロ波発振器(4)、排気系を構成するターボ分子ポンプ(8)、ロータリーポンプ(14)、圧力調整バルブ(11)、基板ホルダ(10'),被膜形成用物体(10)、マイクロ波導入窓(15)、ガス系(6)、(7)、水冷系(18)、(18')、ハロゲンランプ(20)、反射鏡(21)、加熱用空間(3)より構成されている。

まず被膜形成用物体(10)を基板ホルダ(10')上に設置し、ゲート弁(16)よりプラズマ発生空間(1)に配設する。この基板ホルダ(10')はマイクロ波および磁場をできるだけ乱させないため石英製とした。

作製工程として、まずこれら全体をターボ分子ポンプ(8)、ロータリーポンプにより 1×10^{-6} torr以下に真空排気する。次に非生成物気体(分解反応後固体を構成しない気体)例えばアルゴン、ヘリウムまたは水素(6)を30SCCMガス系(7)を通

してプラズマ発生領域(1)に導入し、この圧力を 1×10^{-4} torrとする。外部より2.45GHzの周波数のマイクロ波を500 Wの強さで加える。磁場約2Kガウスを磁石(5)、(5')より印加し、ECR条件を満たした高密度プラズマをプラズマ発生空間(1)にて発生させる。

この高密度プラズマ領域より高エネルギーを持つ非生成物気体または電子が基板ホルダ(10')上の物体(10)の表面上に到り、表面を清浄にする。次にこの非生成物気体を導入しつつ、ガス系(7)より気体特に例えば生成物気体(分解・反応後固体を構成する気体)例えば炭化水素気体(アセチレン(C_2H_2)、エチレン(C_2H_4)またはメタン(CH_4)等)を200SCCMの流量で導入する。すると、空間の圧力をすでに発生しているプラズマ状態を保持しつつ $0.1 \times 10^{-1} \sim 3 \times 10^2$ torr好ましくは $0.3 \sim 30$ torr例えば10 torrの圧力に変更させる。この空間の圧力を高くすることにより単位空間あたりの生成物気体の濃度を大きくでき被膜成長速度を大きくできる。また同時に気体の廻りこみを大きくす

ることができる。かくの如く一度低い圧力でプラズマを発生させ、そのプラズマ状態を保持しつつ生成物気体の活性濃度を大きくできる。そして高エネルギーに励起された炭素原子が生成され、基板ホルダ(10')上の物体(10)上にこの炭素が堆積して、ダイヤモンド又はi-カーボン膜が形成される。

第1図において、磁場は2つのリング状の磁石(5),(5')を用いたヘルムホルツコイル方式を採用した。さらに、4分割した空間(30)に対し電場・磁場の強度を調べた結果を第2図に示す。

第2図(A)において、横軸(X軸)は空間(30)の横方向(反応性気体の放出方向)であり、縦軸(Z軸)は磁石の直径方向を示す。図面における曲線は磁場の等磁位面を示す。そしてその線上に示されている数字は磁石(5)が約2000ガウスの時に得られる磁場の強さを示す。磁石(5)の強度を調整すると、電極・磁場の相互作用を有する空間(100)(875ガウス±185ガウス以内)で大面積において磁場の強さを基板の被形成面の広い面積にわたっ

て概略均一にさせることができる。図面は等磁場面を示し、特に線(26)が875ガウスとなるECR(電子サイクロトロン共鳴)条件を生ずる等磁場面である。

この共鳴条件を生ずる空間(100)は第2図(B)に示す如く、電場が最大となる領域となるようにしている。第2図(B)の横軸は第2図(A)と同じく反応性気体の流れる方向を示し、縦軸は電場(電界強度)の強さを示す。

すると電界領域(100)以外に領域(100')も最大となる領域に該当する。しかし、ここに対応する磁場(第2図(A))はきわめて等磁場面が多く存在している。即ち領域(100')では基板の被形成面の直径方向(第2図(A)における縦軸方向)での膜厚のばらつきが大きくなり、(26')の共鳴条件を満たすECR条件部分で良質の被膜ができるのみである。結果として均一かつ均質な被膜を期待できない。

もちろんドーナツ型に被膜を形成せんとする場合はそれでもよい。

領域(100)に対してその原点对称の反対の側にも電場が最大であり、かつ磁場が広い領域にわたって一定となる領域を有する。基板の加熱を行う必要がない場合はかかる空間での被膜形成も有効である。しかしマイクロ波の電場を乱すことなく加熱を行う手段が得にくい。

これらの結果、基板の出し入れ、加熱の容易さを考慮し、均一かつ均質な被膜とするためには第2図(A)の領域(100)が3つの領域の中では最も工業的に量産性の優れた位置と推定される。。

この結果、本発明では領域(100)に基板(10)を配設すると、この基板が円形であった場合、半径100mmまで、好ましくは半径50mmまでの大きさで均一、均質に被膜形成が可能となった。

さらに大面積とするには、例えばこの4倍の面積において同じく均一な膜厚とするには、周波数を2.45GHzではなく1.225GHzとすればこの空間の直径(第2図(A)のR方向)を2倍とすることができる。

第3図は第2図における基板(10)の位置での円

形空間の磁場(A)および電場(B)の等磁場、等電場の図面である。第3図(B)より明らかなごとく電場は最大25KV/mmにまで達せしめ得ることがわかる。

また比較のために同条件下で磁場を印加せずに薄膜形成を行った。その時基板上に形成された薄膜はグラファイト膜であった。

本実施例にて形成された薄膜の電子線回折像をとったところ、アモルファス特有のハローパターンとともにダイヤモンド(単結晶粒)のスポットがみられ、i-カーボン膜となっていた。さらにマイクロ波電力を上げて形成してゆくに従い、ハローパターンが少しずつ消えてゆき700Wまたはそれ以上でダイヤモンド構造がより多く混入した被膜となった。

本発明方式において、基板上に炭化珪化物気体(メチルシラン)を用い炭化珪素の多結晶膜を作ることができる。ホウ素化合物と窒素化合物とを同時に流し、例えばジボランと窒素との反応により窒化ホウ素被膜を作ることにもできる。窒化アルミニ

ニウム、酸化アルミニウム、ジルコニア、リン化ホウ素も同様に作製可能である。タングステン、チタン、モリブデンまたはそれらの珪化物の高融点導体の膜の物体上での形成もこれら金属のハロゲン化物または水素化物それ自体の分解反応によりまたはこれらとシランとの反応により作ることができる。

〔効果〕

本発明における圧力は、ECR 条件を満たす圧力で補助プラズマ放電を発生せしめ、この放電を維持しつつ混成共鳴が発生する反応性気体の平均自由行程が0.05〜数mm特に1mm以下であってかつプラズマ状態を持続できる $1 \times 10^{-1} \sim 3 \times 10^3$ torrに空間を変化させ、「混成共鳴」条件が発生している空間で被膜形成をさせることを基本としている。かくすることにより形成された被膜の成長速度が大きくなり、凹凸面を有する物体の側面に対しても被膜形成が可能となった。

本発明が実験的に見出した方法を取ることであり、従来作製されていた結晶性を少なくとも一部

に有する被膜の作製条件より幅広い条件下にて作製可能にあった。また従来法に比べて、大きな面積の表面に均一な薄膜を形成させることが可能となった。

また、図面において気体は側より左方向に流れるようにした。しかし左側より右側方向であっても、上より下方向であっても、また下より上方向であってもよい。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明で用いる磁場・電場相互作用を用いたマイクロ波CVD装置の概略を示す。

第2図はコンピュータシミュレーションによる磁場および電場特性を示す。

第3図は電場・磁場相互作用をさせた位置での磁場および電場の特性を示す。

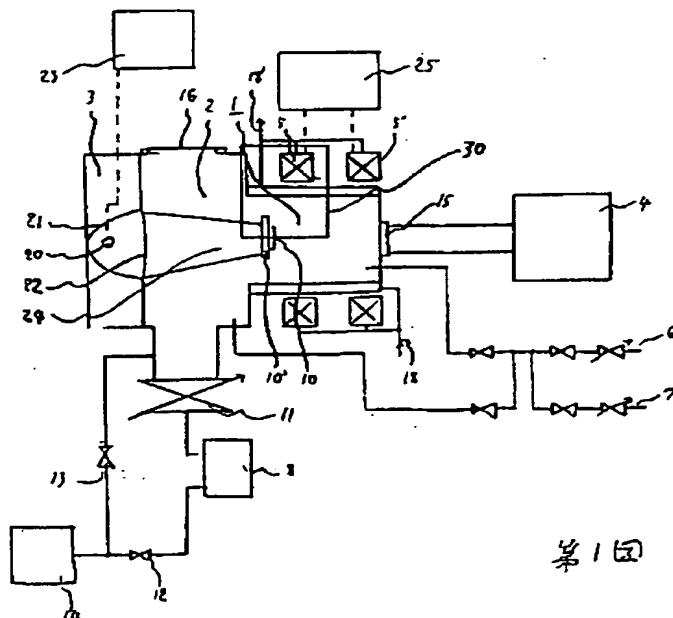
- 1 プラズマ発生空間
- 4 マイクロ波発振器
- 5, 5' 外部磁場発生器
- 8 ターボ分子ポンプ
- 10 被膜形成用物体または基板

- 10' 基板ホルダ
- 20 ハロゲンランプ
- 21 反射鏡
- 100 最大電場となる空間

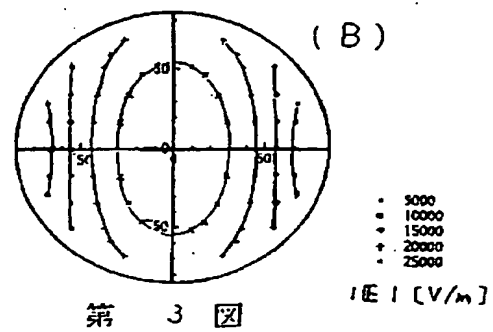
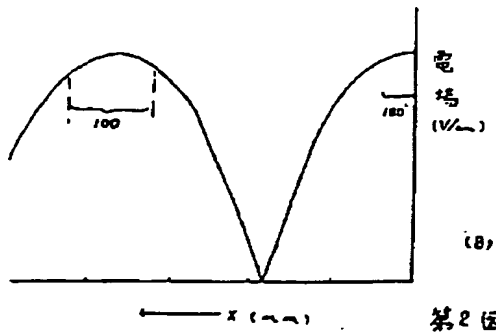
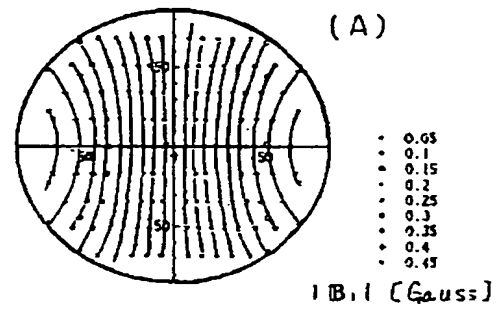
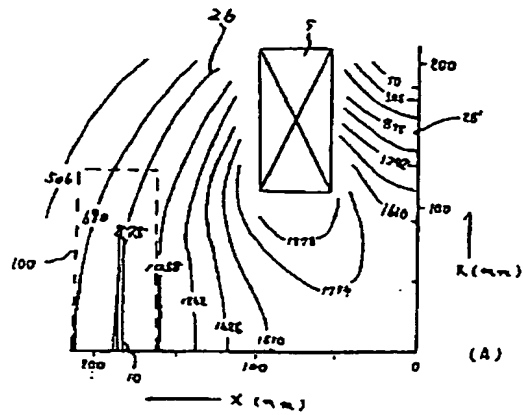
特許出願人

株式会社半導体エネルギー研究所

代表者 山崎 舜平



第1図



第2図

第3図